

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017640

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

---

(51)Int.Cl.

C08G 18/62

C09D175/04

C09J175/04

---

(21)Application number : 08-188660

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1996

(72)Inventor : MORI YASUHIKO  
FUKUSHIMA KOICHI  
KAWAI MICHIIRO

---

## (54) TWO-PACKAGE CURING COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solventless composition having low viscosity and excellent flow, giving a cured coating film excellent in heat resistance, weather resistance, acid resistance, water resistance and elongation and being capable of thick coating.

**SOLUTION:** This composition comprises a copolymer comprising at least 5wt.% at least one (meth)acrylate having at least one hydroxyl group and at most 95wt.% at least one ethylenically unsaturated monomer other than the (meth)acrylate and having a number-average molecular weight of 1,000–20,000 and an organic polyisocyanate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252890

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 22.09.2004

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] Following (A) A component and (B) 2 liquid hardening setup-of-tooling product which consists of a component.

(A) It is the copolymer of 95 or less % of the weight more than per kind of the monomer which has ethylene nature partial saturation radicals other than one or more kind 5 % of the weight or more and the aforementioned (meta) acrylate of the acrylate which has one or more hydroxyl groups (meta), and number average molecular weight is the copolymer (B) of 1,000-20,000. Organic poly isocyanate [claim 2] (A) 2 liquid hardening setup-of-tooling product according to claim 1 whose component is what contains further the low-molecular-weight polyhydric alcohol of 1 - 50 weight section to the copolymer 100 weight section. [Claim 3] (A) 2 liquid hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2 characterized by for the copolymer in a component carrying out a continuation polymerization, and obtaining it in the copolymerization temperature of 150-350 degrees C.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] The constituent of this invention is [ in / about 2 liquid hardening setup-of-tooling product which can be hardened in the ordinary temperature which this invention becomes from the copolymer which has a hydroxyl group, and the organic poly isocyanate / these technical fields ] useful as a coating, a water blocking material, flooring, a sealing material, impregnation material, adhesives, etc.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Polyurethane resin is widely used taking advantage of the outstanding rubber elasticity, weatherability, abrasion resistance, chemical resistance, etc. in various fields, such as an elastomer, a caulking material, a coating, a sealant, a spreading water blocking material, flooring, a wallplate, synthetic leather, and adhesives.

[0003] In the polyurethane resin used for a water blocking material, coating flooring, etc., polyether polyols, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, the polyester polyol obtained by the list by the polycondensation reaction of dicarboxylic acid, such as an adipic acid, and diol are used as a polyol component of a raw material. Such polyols are liquefied at a room temperature, and although it combines and is used as thick-film coating material of a non-solvent mold, the polyurethane resin which the polyurethane resin with the organic isocyanate of a non-solvent system which uses polyether polyol has the problem that the paint film deteriorates by heat and photooxidation, or \*\*\*\* is easy to corrode, and uses polyester polyol has the problem that the paint film tends to deteriorate by hydrolysis. Moreover, although many of these constituents are making aromatic series diamine etc. contain as the cross linking agent, it has the problem that weatherability will fall, for the diamine concerned which exists in a hardening paint film.

**[0004]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the case of the application which needs weatherability like a water blocking material or a coating, the acrylic urethane system resin which used as the polyol component Pori (meta) acrylate polyol by which said problem has been solved as polyurethane resin is used. however -- although the conventional Pori (meta) acrylate polyol has high molecular weight, and it is necessary to dilute a constituent with ordinary temperature with a solvent in order to give a suitable fluidity since there is no fluidity -- in this case -- after spreading -- a solvent -- volatilizing -- meat -- \*\*(ing) -- at once -- at most -- several 10- only the hardening paint film of hundreds of micrometers thickness is obtained. Moreover, although 40 - 60% of the weight of a solvent is usually contained in the constituent concerned when an environmental side is considered, this is almost discharged in atmospheric air after desiccation. In recent years, we are anxious about the air pollution in emitting [ the organic solvent used in various industries including the coating field and a washing solvent ]-into atmospheric air \*\*\*\*, and an earth scale, the effect on a living thing, etc., and the coating of a non-solvent system has been demanded. Moreover, the polyurethane resin which used the conventional Pori (meta) acrylate polyol did not have the enough elongation of a hardening paint film. this invention persons inquired wholeheartedly so that viscosity is low excellent in a fluidity, and the hardening paint film may be excellent in thermal resistance, weatherability, acid resistance, a water resisting property, and elongation and may find out the constituent of the non-solvent mold in which impasto is possible.

**[0005]**

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons found out that 2 liquid hardening setup-of-tooling product which combined the copolymer which has a specific hydroxyl group, and the organic poly isocyanate was effective, in order to solve said technical problem. This invention is explained to a detail below.

[0006]

[Embodiment of the Invention]

\*\*(A) Set to the constituent of the component invention in this application, and it is (A). As a copolymer (henceforth a hydroxyl-group content copolymer) which has the hydroxyl group of a component, one or more kinds of the acrylate [it is called below hydroxyl-group content (meta) acrylate] which has one or more hydroxyl groups (meta), and one or more kinds of the monomer (henceforth an ethylenic unsaturated monomer) which has one ethylene nature partial saturation radical except \*\* (meta) acrylate of copolymers are used.

[0007] As hydroxyl-group content (meta) acrylate, various things can be used, for example, the addition product of epoxide, such as an addition product of cyclohexene oxide and an acrylic acid (meta), and an acrylic acid (meta) is mentioned to the monochrome of polyhydric alcohol, such as hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, and hydroxy butyl (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, and glycerol monochrome (meta) acrylate, or Pori (meta) acrylate, and a list.

[0008] If ethylenic unsaturated monomers are things other than said hydroxyl-group content (meta) acrylate, various things can be used, for example, styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl acetate, acrylate, etc. will be mentioned. (Meta) As an example of acrylate, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, isoboronyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0009] Copolymerization of 5% of the weight or more of the hydroxyl-group content (meta) acrylate needs to be carried out to hydroxyl-group content (meta) acrylate on the basis of the total quantity of an ethylenic unsaturated monomer, and the hydroxyl-group content copolymer used by this invention is 15 - 60 % of the weight preferably, and is 20 - 50 % of the weight more preferably. if there are few copolymerization rates of hydroxyl-group content (meta) acrylate than 5 % of the weight, they are inferior to the chemical resistance, the abrasion resistance, and the \*\*\*\* physical properties of the hardening paint film which a reaction with the organic poly isocyanate is inadequate, and becomes poor hardening or is obtained -- it becomes.

[0010] The number average molecular weight of a copolymer needs to be 1,000-20,000, and is 1,000-10,000 preferably. Viscosity becomes high and what that with which number average molecular weight does not fill 1,000 cannot carry out impasto of the constituent, or turns into what is inferior to flexibility in a hardening paint film, and crosses another side 20,000 is inferior to workability, such as coating. Moreover, in this invention, number average molecular weight and weight average molecular weight are the values which carried out the polystyrene conversion of the molecular weight which used the tetrahydrofuran as a solvent and was measured by the gel par MYUESHON chromatography (it omits Following GPC).

[0011] As a copolymer of hydroxyl-group content (meta) acrylate and an ethylenic unsaturated monomer, what manufactured hydroxyl-group content (meta) acrylate and an ethylenic unsaturated monomer by the solution polymerization which carries out heating churning can be used for the bottom of the approach learned conventionally, for example, a polymerization solvent, and thermal polymerization initiator existence. In this case, although what is necessary is just to choose reaction temperature suitably by the boiling point of the class of the monomer to be used and thermal polymerization initiator, decomposition temperature or a half-life, and a polymerization solvent etc., 50 - 120 \*\* is usually suitable for it. Although especially a thermal polymerization initiator is not limited, the initiator of the azonitrile system generally used by thermal polymerization, the initiator of a peroxide system, etc. are mentioned. As an initiator of an azonitrile system, they are 2 and 2', for example. - Azobisisobutyronitril, 2, and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) and 2, and 2' Azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) etc. is mentioned and a hydrogen peroxide, di-t-butyl peroxide, benzoyl peroxide, etc. are mentioned as an initiator of a peroxide system. As for the amount of the thermal polymerization initiator used, it is desirable that it is 0.01 - 10 weight section to the total quantity 100 weight section of hydroxyl-group content (meta) acrylate and an ethylenic unsaturated monomer. What is necessary is just to be able to dissolve the generated copolymer, although especially a polymerization solvent is not limited, either. For example, ketones, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, are mentioned to acetic ester, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, ethyl acetate, butyl acetate, Cellosolve acetate, methyl propylene glycol acetate, carbitol acetate and methyl propylene glycol acetate, carbitol acetate, and ethyl carbitol acetate, and a list. As for the amount of the polymerization solvent used, it is desirable that it is the amount which becomes 10 - 90 % of the weight as solid content concentration of the copolymer obtained. Moreover, since the molecular weight distribution of the hydroxyl-group content copolymer obtained becomes small in this invention, after carrying out heating churning of the reaction mixture which consists of the monomer mixture, polymerization solvent, and

thermal polymerization initiator which consist of hydroxyl-group content (meta) acrylate and an ethylenic unsaturated monomer and starting a reaction, the mixed liquor which consists of monomer mixture, a polymerization solvent, and a thermal polymerization initiator is dropped at reaction mixture, a polymerization is carried out, and it is obtained.

[0012] (A) of this invention In a component, especially a suitable copolymer is a copolymer obtained by carrying out the continuation polymerization of hydroxyl-group content (meta) acrylate and the ethylenic unsaturated monomer at a 150-350-degree C elevated temperature. According to this elevated-temperature continuation polymerization method, a hydroxyl-group content copolymer with low viscosity can be obtained with low molecular weight. Further the polymerization method concerned Since the copolymer of the target molecular weight is obtained by little use even when it is not necessary to use a thermal polymerization initiator or and uses a thermal polymerization initiator, Since a copolymer with the high purity which hardly contains an impurity which generates a radical kind by heat or light was obtained, the hardening paint film of a constituent should be excelled in weatherability. Moreover, a copolymer with polydispersed degree lower than what is obtained according to the conventional solution polymerization can be obtained.

[0013] as an elevated-temperature continuation polymerization method -- JP,57-502171,A -- said -- 59-6207 What is necessary is just to follow the well-known approach indicated by a number, 60-215007, etc. For example, after filling with a solvent the reactor which can be pressurized and setting it as predetermined temperature under pressurization, hydroxyl-group content (meta) acrylate, an ethylenic unsaturated monomer, and the monomer mixture that consists of a polymerization solvent if needed are supplied to a reactor with a fixed speed of supply, and the approach of extracting the reaction mixture of an amount corresponding to the amount of supply of monomer mixture is mentioned. When using a polymerization solvent, even if the polymerization solvent mixed with the solvent taught to a reactor at the time of reaction initiation into monomer mixture is the same, they may differ. As a solvent or a polymerization solvent, what was stated according to the above-mentioned solution polymerization, and the same thing can use alcohol, such as ethylene glycol besides use \*\*\*\*, a diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, and tripropylene glycol. It is desirable that they are below the 200 weight sections to the monomer mixture 100 weight section as the blending ratio of coal of a polymerization solvent. Moreover, a thermal polymerization initiator can also be blended with monomer mixture if needed, and what was mentioned by said solution polymerization, and the same thing can be used for it as a thermal polymerization initiator which can be used in this case. It is desirable that it is 0.001 - 5 weight section to the monomer mixture 100 weight section as loadings in the case of blending a thermal polymerization initiator with monomer mixture. As for reaction temperature, it is desirable that it is 150-350 degrees C. When not fulfilling 150 degrees C, the molecular weight of the copolymer obtained may become large too much, or when a reaction rate may become slow and it crosses 350 degrees C of another side, a decomposition reaction occurs and coloring may be looked at by reaction mixture. Although a pressure does not affect a reaction depending on the boiling point of reaction temperature, the monomer mixture to be used, and a solvent, it should just be a pressure which can maintain said reaction temperature. As for the residence time of monomer mixture, it is desirable that it is 2 - 60 minutes. When not filling the residence time in 2 minutes and an unreacted monomer exceeds 60 minutes, productivity may worsen.

[0014] (A) Since blending low-molecular-weight polyhydric alcohol with a component if needed can raise the mechanical physical properties of the hardening paint film obtained etc., it is desirable. As an example of low-molecular-weight polyhydric alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 3-methyl 1,5-pentanediol, bisphenol A, trimethylolethane, trimethylol propane, a glycerol, a sorbitol, etc. are mentioned. (A) In a component, the desirable rate in the case of blending low-molecular polyhydric alcohol is 1 - 50 weight section to the 100 weight sections at a hydroxyl-group content copolymer, and is 5 - 30 weight section more preferably. When fewer than 1 weight section, it may become what has it. [ hard the hardening paint film obtained and weak / the effectiveness of raising the mechanical physical properties of the hardening paint film obtained is not enough, and / when / than 50 weight sections / more ] Low-molecular-weight polyhydric alcohol can also use two or more sorts together.

[0015] \*\*(B) (B) of component this invention The thing which can use various things and does not have the need of diluting especially with a solvent, as organic poly isocyanate which is a component and which shows the shape of liquid in ordinary temperature is desirable. As organic poly isocyanate, it is the point of excelling in weatherability and it is desirable to use aliphatic series system organic poly isocyanates which do not have aromatic series rings, such as these buret objects, an isocyanurate object, and a carbodiimide

denaturation object, in a list, such as hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, and hydro-diphenylmethane diisocyanate. Moreover, diphenylmethane diisocyanate, polymethylene polyphenyl polyisocyanate, liquid diphenylmethane diisocyanate, tolylene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, the naphthalene diisocyanate of the various organic poly isocyanates, such as these buret objects, an isocyanurate object, and a carbodiimide denaturation object, etc. are usable in a list besides these. Such organic poly isocyanates can also use two or more sorts together.

[0016] O 2 liquid hardening setup-of-tooling product of catalyst this invention is (A). A component and (B) If a component is mixed, the polyurethane resin of a hardening paint film can be obtained by the urethane-ized reaction, but since hardenability can be sped up, it is desirable to blend a catalyst with a constituent. As a catalyst, triethylamine, N,N-dimethyl cyclohexylamine, N, N, N'N' - Tetramethylethylenediamine, N and N, N'N' - Tetramethyl propane 1, 3-diamine, N, N, N'N' - Tetramethyl hexane - 1 Six - Diamine, N, N, N', and N"N"-pentamethyl diethylenetriamine, N, N, N', N"N" - Pentamethyldipropylene - Triamine, Tetramethyl guanidine, triethylenediamine, N, N' - Dimethyl piperazine, N - Methyl, N' -(2-dimethylamino)- Ethyl piperazine, N-methyl morpholine, N and (N'- dimethylaminoethyl) - morpholine, 1, 2-dimethyl imidazole, dimethylamino ethanol, dimethylamino ethoxy ethanol, N, N, N' [ Ethanolamine, ] - Trimethyl aminoethyl - Ethanol, N-methyl - N' -(2 hydroxyethyl)- N-methyl - N' -(2-hydroxyethyl)- A piperazine, N-(2-hydroxyethyl) morpholine, Amine system catalysts, such as the bis(2- dimethylaminoethyl) ether and the ethylene glycol bis(3- dimethyl)-aminopropyl ether, Lead octenate, lead octylate, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin mercaptide, A calcium carbonate, bicarbonate od soda, etc. are mentioned to organometallic compounds, such as dibutyl tin thiocarboxylate, dibutyltin dimaleate, dioctyl tin mercaptide, and dioctyl tin thiocarboxylate, and a list. It is (A) to use an organometallic compound also in these. A component and (B) Since it excels in the reactivity of a component, it is desirable. As loadings of these catalysts, below 10 weight sections are desirable to the hydroxyl-group content copolymer 100 weight section, and they are below 3 weight sections more preferably. When blending a catalyst with a constituent, it is (A) first. (A) which blends a catalyst with a component and contains a catalyst after that Component Since mixing the (B) component can prevent the reaction of the comrades of the organic poly isocyanate, it is desirable.

[0017] O Respond to the constituent of other compound this inventions at the need besides the above-mentioned component. Fillers, such as a barium sulfate, oxidation silicon, talc, a mica, kaolin clay, and a calcium carbonate, A copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, titanium oxide, Defoaming agents, such as pigments for coloring, such as carbon black and an iron oxide, a silicon system, and acrylic, Hydrolysis inhibitors, such as a carbodiimide system, an azo dicarboxy rucksack acid ester system, and a fatty-acid AMAIDO system, A leveling agent etc. can be blended with defoaming agents, such as ultraviolet ray absorbents, such as anti-oxidants with steric hindrance, such as a phenol system and aromatic series diamine, a benzotriazol system, a benzophenone system, and a salicylic acid system, a silicon system, acrylic, and a mineral system, and a list. It is desirable that they are below the 100 weight sections to the 100 weight sections of a hydroxyl-group content copolymer as the blending ratio of coal in the case of blending these. When blending the compound of these others with a constituent, it is (A) first. (A) which blends other compounds with a component and contains other compounds after this Component Since mixing the (B) component can prevent foaming of the moisture contained in other compounds, and the constituent resulting from the reaction of the organic poly isocyanate, it is desirable.

[0018] O 2 liquid hardening setup-of-tooling product of operation this invention -- the conventional 2 liquid hardening mold urethane constituent -- the same -- (A) A component and (B) before using a component -- mixing -- a base material -- receiving -- spreading -- or what is necessary is to just be poured in or filled up (A) A component is (B) after blending with the compound of a catalyst and/or others as occasion demands. Before blending with the organic poly isocyanate of a component, it is desirable to perform dehydration actuation. By performing the dehydration actuation concerned, it is (A). Since foaming of the constituent resulting from the reaction of the moisture and the organic poly isocyanate which are contained for a component can be prevented, it is desirable. Vacuum dehydration etc. is mentioned as the approach of dehydration actuation. (A) A component and (B) Rate that a component is desirable, (A) of the total quantity of the isocyanate radical of the (B) component The value from which the rate to the total quantity of the hydroxyl group in a component is set to  $\text{NCO}/\text{OH}=0.5-2$  (mole ratio) is desirable, and are 0.7-1.5 more preferably. when this rate does not fulfill 0.5, the reinforcement of a hardening paint film is not enough -- it is -- other \*\*, when this rate exceeds 2 (B) [ when using as a component the aliphatic series system organic poly isocyanate which is comparatively inferior to reactivity from aromatic series system organic poly

isocyanate] When a constituent uses the aroma system organic poly isocyanate which may cause poor hardening and is excellent in another side comparison-reactivity, a hardening paint film may become weak. [0019] The approach which the approach of using a roller, a lake, a trowel, a spray, etc. is mentioned as the method of application of a constituent, and uses a caulking gun, a spatula, a spatula, a trowel, etc. as impregnation or the restoration approach is mentioned.

[0020] The constituent of this invention can be used for various applications, such as adhesives, at coating materials, such as a coating, a water blocking material, a wallplate, and coating flooring, a sealing material, and an impregnation material list.

[0021]

[Example] The example of manufacture, an example, and the example of a comparison are shown below, and this invention is more concretely explained to it. In addition, the section and % are weight criteria below.

O The example 1 (manufacture of the hydroxyl-group content copolymer by the elevated-temperature continuation polymerization) of manufacture

The pressure type stirred tank reactor with an equipped with the electric heat type heater capacity of 6000ml was filled with diethylene glycol monoethyl ether, temperature was made into 250 degrees C, and the pressure was kept at 25-27kg/cm<sup>2</sup> with gage pressure with the pressure controller. As hydroxyl-group content (meta) acrylate, keeping the pressure of a reactor constant Subsequently, the 2-hydroxyethyl methacrylate 16 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 20 section, monomer mixture A-1 which consists of the 2-ethylhexyl acrylate 54 section and the styrene 10 section as an ethylenic unsaturated monomer Continuation supply is started from a raw material tank to a reactor with a fixed speed of supply (a part for 500g/, residence-time:12 minutes), and it is the monomer mixture A-1. The reactant equivalent to the amount of supply was continuously extracted from the outlet. Although the temperature rise by the heat of polymerization was accepted once reaction temperature fell immediately after reaction initiation, 270-271 degrees C was held for reaction temperature by controlling a heater. Monomer mixture A-1 As a result of making the time of temperature being stabilized from supply initiation into the draw start point of reaction mixture and continuing a reaction for 35 minutes after this, the 17.5kg monomer mixed liquor A-1 was supplied, and 17.4kg reaction mixture was collected. The reactor was introduced into the film evaporator, volatile components, such as an unreacted monomer, were separated, and 15.5kg concentration liquid (copolymer B-1) was obtained. From a gas chromatograph, the unreacted monomer did not exist in concentration liquid. Copolymer B-1 which carried out the polystyrene conversion of the molecular weight which used the tetrahydrofuran as a solvent and was calculated from GPC Number average molecular weight (it omits Following Mn) was [ 3,600 and the polydispersed degree of 2,000 and weight average molecular weight (it omits Following Mw) ] 1.80. Moreover, the hydroxyl-group concentration of concentration liquid was 3.09 meq/g.

[0022] O The example 2 (manufacture of the hydroxyl-group content copolymer by the elevated-temperature continuation polymerization) of manufacture

The same reactor as the example 1 of manufacture was filled with diethylene glycol monoethyl ether, and was maintained at the same conditions as the example 1 of manufacture. Subsequently, monomer mixture A-2 which becomes the 2-ethylhexyl acrylate 70 section and a list from the G t-butyl peroxide 1 section as a polymerization initiator as hydroxyl-group content (meta) acrylate as the 2-hydroxyethyl methacrylate 10 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 20 section, and an ethylenic unsaturated monomer It was used, and except having considered as a part (residence time: 12 minutes) for speed-of-supply/of 500g, it was made the same conditions as the example 1 of manufacture, and the reaction was started. Although the temperature rise by the heat of polymerization was accepted once reaction temperature fell immediately after reaction initiation, 243-244 degrees C was held for reaction temperature by controlling a heater.

Monomer mixture A-2 As a result of making the time of temperature being stabilized from supply initiation into the draw start point of reaction mixture and continuing a reaction for 40 minutes after this, the 20.0kg monomer mixed liquor A-2 was supplied, and 19.9kg reaction mixture was collected. The reactor was introduced into the film evaporator, volatile components, such as an unreacted monomer, were separated, and 17.9kg concentration liquid (copolymer B-2) was obtained. From a gas chromatograph, the unreacted monomer did not exist in concentration liquid. Copolymer B-2 for which it asked like the example 1 of manufacture Mn was [ 2,900 and Mw of molecular weight ] 4,900, and polydispersed degree was 1.70. Moreover, the hydroxyl-group concentration of concentration liquid was 2.10 meq/g.

[0023] O The example 3 (manufacture of the hydroxyl-group content copolymer by solution polymerization) of manufacture

It is the monomer mixture A-3 as hydroxyl-group content (meta) acrylate about the hydroxyethyl methacrylate 10 section and the hydroxyethyl acrylate 20 section, and the thing that carried out 2-ethylhexyl acrylate 70 section mixing as an ethylenic unsaturated monomer. It carried out. It is the monomer mixture A-3 to 4 opening flask furnished with a reflux condenser, a thermometer, a dropping funnel, the glass tube for nitrogen purges, and a stirrer. They are [ The polymerization reaction was started in 90 degrees C, blowing 1 section preparation and nitrogen for azo-isobutyro-dinitrile. ] the 15 sections and methyl isobutyl ketone (it is called Following MIBK) The 100 sections and 2, and 2' - Then, monomer mixture A-3 MIBK of the 85 sections and the 25 sections and 2, 2' - Continuation dropping of the solution 31 section which consists of the azobisisobutyronitril 6 section was carried out over 6 hours, and the polymerization reaction was performed. A solvent is distilled off for the obtained reaction mixture by reduced pressure, and it is a copolymer B-3. It obtained. Copolymer B-3 for which it asked by the same approach as the example 1 of manufacture Mn was [ 8,800 and Mw of molecular weight ] 19,000, and polydispersed degree was 2.2. Hydroxyl-group concentration was 2.60 meq/g.

[0024] O B-1 obtained in the example 1 of example 1 manufacture The 100 sections and polysiloxane system defoaming agent BYK-066 [Product made from TETSUTANI] 1 Dehydration actuation is performed under vacuum for 1 hour, adding the section, the titanium oxide 2 section, and the di-n-butyl tin JIRAU rate 0.001 section to a planetary mixer, agitating in ordinary temperature for 15 minutes, and kneading at 100 degrees C succeedingly, and it is (A). The mixture C-1 which is a component was obtained.

[0025] Next, C-1 The 100 sections (3.00 meq/g) and (B) The isocyanurate object [Sumi Joule N3500, NCO radical content 5.14 meq/g, and the product made from Sumitomo Bayer Urethane] of the hexamethylene di-isocyanate which is a component was added by NCO/OH equivalent ratio 1.05, it agitated enough, and the constituent was manufactured. The obtained constituent was immediately carried out to up to the Teflon plate, and was put and stiffened at 20 degrees C and 60% of humidity. The average thickness of the hardening paint film of 168 hours after was 1.1mm.

[0026] About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated according to the following approaches. Those results are shown in Table 1.

[0027] O Evaluation and viscosity (A) A component and (B) The constituent viscosity immediately after mixing of a component was measured with B mold viscosity mold in 25 degrees C.

[0028] - the \*\*\*\* physical-properties profit \*\*\*\* hardening paint film was measured by part for speed-of-testing/of 200mm according to JIS K 6301, and tensile strength and an elongation percentage were measured.

[0029] - It slushed on the mortar plate and reaction hardening of the membrane formation nature constituent was carried out so that desiccation thickness might be set to about 3mm in 25 degrees C. The obtained hardening paint film was observed by viewing. In addition, table 1 O, \*\*, and x which can be set show following semantics.

O Abnormality in :appearance nothing, \*\* : few wrinkleings in an appearance etc. are seen. x: Abnormalities, such as a crack, are looked at by the appearance.

[0030] - 63 degrees C of weatherproof profit \*\*\*\* hardening paint films were examined for 1000 hours using the carbon arc sunshine weather meter by Suga Test Instruments Co., Ltd. It is \*\*E about the color difference of the hardening film after a trial. And 60-degree-C gloss retention estimated. In addition, table 1 O, O, \*\*, and x which can be set show following semantics.

\*\*E : O;<1, O;1 -2, O;2 -3, and x;> 3 Gloss retention: O;>90%, O;70-90%, \*\*;40-70%, x;<40%[0031] - it was immersed in the chemical which shows a chemical-resistant profit \*\*\*\* hardening paint film below at the room temperature for 168 hours, and the appearance of a hardening paint film was observed.

- 40% sodium-hydroxide water solution, 20% sulfuric-acid water solution, 5 % acetic-acid water solution and toluene, in addition Table 1 O, O, \*\*, and x which can be set show following semantics.

O : for change nothing, O:gloss, and a color, slightly, change, x:gloss, and a color are clearly remarkable and change, \*\*:gloss, and a color are almost change [0032].

[Table 1]

| 実施例                        |             | 1      | 2     | 3     | 4      | 5     |
|----------------------------|-------------|--------|-------|-------|--------|-------|
| 組成物の粘度(cps)                |             | 10,500 | 7,000 | 3,800 | 12,000 | 6,600 |
| 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |             | 40     | 118   | 110   | 25     | 90    |
| 伸び率(%)                     |             | 60     | 106   | 82    | 40     | 75    |
| 成膜性                        |             | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
| 耐候性                        | 色差          | ○      | ○     | ○     | △      | △     |
|                            | 光沢変化        | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
| 耐薬品性                       | 20%NaOH 水溶液 | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | 20% 硫酸水溶液   | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | 5%酢酸水溶液     | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | トルエン        | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |

[0033] O B-1 obtained in the example 1 of example 2 manufacture It is (A) like an example 1 except having used the 100 sections and the 1,4-butanediol 10 section. Mixture C-2 which is a component It obtained.

Next, C-2 The 100 sections (4.70 meq/g) were used and the constituent was manufactured like the example 1 except having set NCO/OH equivalent ratio to 1.05. When the obtained constituent was stiffened to up to the Teflon plate like the example 1, the average thickness of the hardening paint film of 168 hours after was 1.1mm. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 1.

[0034] O B-2 obtained in the example 2 of example 3 manufacture It is (A) like an example 1 except having used the 100 sections and the 1,4-butanediol 10 section. Mixture C-3 which is a component It obtained.

Next, C-3 The 100 sections (4.07 meq/g) were used and the constituent was manufactured like the example 1 except having set NCO/OH equivalent ratio to 1.05. When the obtained constituent was stiffened to up to the Teflon plate like the example 1, the hardening paint film of 168 hours after did not have a tuck, and average thickness was 1.0mm. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 1.

[0035] O B-3 obtained in the example 3 of example 4 manufacture It is (A) like an example 1 except having used the 100 sections. Mixture C-4 which is a component It obtained. Next, C-4 The 100 sections (3.80 meq/g) were used and the constituent was manufactured like the example 1 except having set NCO/OH equivalent ratio to 1.05. When the obtained constituent was stiffened to up to the Teflon plate like the example 1, the hardening paint film of 168 hours after did not have a tuck, and average thickness was 1.0mm. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 1.

[0036] O B-3 obtained in the example 3 of example 5 manufacture It is (A) like an example 1 except having used the 100 sections and the 1,4-butanediol 10 section. Mixture C-5 which is a component It obtained.

Next, C-5 The 100 sections (3.80 meq/g) were used and the constituent was manufactured like the example 1 except having set NCO/OH equivalent ratio to 1.05. When the obtained constituent was stiffened to up to the Teflon plate like the example 1, the hardening paint film of 168 hours after did not have a tuck, and average thickness was 1.0mm. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 1.

[0037] O Example of comparison 1Mn mixed 3, 3' dichloro -4, [IHARA chemical Product] made from 4'-

diamino diphenylmethane 12 section and the dioctyl phthalate 36 section, the calcium-carbonate 37 section, the titanium oxide 3 section, and the lead octenate 0.01 section like the example 1 in the polypropylene-glycol 12 section [the Asahi Glass Co., Ltd. make] of about 2,000. To this mixture, it is tolylene diisocyanate denaturation polypropylene-glycol [Desmodur E14. : Product [ made from Sumitomo Bayer Urethane ] and NCO radical content 0.833 meq/g] was added by NCO/OH equivalent ratio 1.05, it agitated enough, and the constituent was manufactured. When the obtained constituent was stiffened to up to the Teflon plate like the example 1, the hardening paint film of 168 hours after did not have a tuck, and average thickness was 1.1mm. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 2.

[0038] 60% butyl-acetate solution of the copolymer containing the hydroxyl group whose the monomer presentation of the is the n-butyl methacrylate 49 section, the styrene 23 section, the methyl-methacrylate 21 section, the methacrylic-acid hydroxypropyl 6 weight section, and the acrylic-acid 1 weight section and whose Mw Mn is 27,000 and is 65,800 as solvent mold acrylic polyol used for the example of comparison 2 general purpose was used. In addition, the copolymer containing the hydroxyl group concerned is a solid thing in itself. This solvent mold acrylic polyol and Sumi Joule N3500 Addition mixing was carried out by NCO/OH equivalent ratio 1.05, and the constituent was manufactured. Although the obtained constituent is gently put on the same conditions as an example 1 on up to a Teflon plate for 168 hours, was stiffened and was put on 50 degrees C and the conditions of 60% of humidity for further 84 hours, as for the average thickness of the obtained hardening paint film, only 120 micrometers only of inside \*\* and the thin hardening paint films of thickness were obtained. About the constituent and hardening paint film which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 2.

[0039]

[Table 2]

| 比較例                        |             | 1     | 2     |
|----------------------------|-------------|-------|-------|
| 組成物の粘度(cps)                |             | 7,500 | 1,000 |
| 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |             | 70    | 490   |
| 伸び率(%)                     |             | 260   | 5     |
| 成膜性                        |             | ○     | ×     |
| 耐候性                        | 色差          | ×     | ◎     |
|                            | 光沢変化        | ×     | ◎     |
| 耐薬品性                       | 20%NaOH 水溶液 | ○     | ○     |
|                            | 20% 硫酸水溶液   | ×     | ○     |
|                            | 5%酢酸水溶液     | ×     | ○     |
|                            | トルエン        | ○     | ○     |

[0040]

[Effect of the Invention] The hardening paint film which 2 liquid hardening setup-of-tooling product of this invention is excellent in workability for hypoviscosity, it does not have problems, such as an odor, since it can be used as a constituent of a non-solvent system, and-izing of the hardening paint film can be carried out [ thick film ], and is obtained further is excellent in thermal resistance, weatherability, chemical resistance, and elongation, and is useful in various industrial fields, such as a coating, a water blocking material,

flooring, a sealing material, impregnation material, and adhesives.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17640

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

| (51)Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 08 G 18/62             | N F A |        | C 08 G 18/62  | N F A  |
| C 09 D 175/04            | P H R |        | C 09 D 175/04 | P H R  |
| C 09 J 175/04            | J F C |        | C 09 J 175/04 | J F C  |

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-188660

(22)出願日 平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 森 泰彦

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 福島 浩一

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 河合 道弘

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 2液硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】粘度が低く流動性に優れ、その硬化塗膜が、耐熱性、耐候性、耐酸性、耐水性及び伸びに優れ、厚塗りが可能な無溶剤型の組成物の提供。

【解決手段】下記(A)成分及び(B)成分からなる2液硬化型組成物。

(A) 1個以上の水酸基を有する(メタ)アクリレートの1種類以上5重量%以上と前記(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基を有する单量体の1種類以上95重量%以下との共重合体であり、且つ数平均分子量が1,000~20,000の共重合体

(B) 有機ポリイソシアネート

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(A)成分及び(B)成分からなる2液硬化型組成物。

(A) 1個以上の水酸基を有する(メタ)アクリレートの1種類以上5重量%以上と前記(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基を有する单量体の1種類以上95重量%以下との共重合体であり、且つ数平均分子量が1,000~20,000の共重合体

## (B) 有機ポリイソシアネート

【請求項2】(A)成分が、共重合体100重量部に対して1~50重量部の低分子量多価アルコールをさらに含有するものである請求項1記載の2液硬化型組成物。

【請求項3】(A)成分における共重合体が、150~350°Cの共重合温度において、連続重合して得られたものであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の2液硬化型組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水酸基を有する共重合体と有機ポリイソシアネートからなる、常温で硬化可能な2液硬化型組成物に関するものであり、本発明の組成物は、塗料、防水材、床材、シーリング材、注入材及び接着剤等としてこれらの技術分野において有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は、その優れたゴム弾性、耐候性、耐磨耗性及び耐薬品性等を生かして、エラストマー、コーティング材、塗料、シーラント、塗布防水材、床材、壁材、合成皮革及び接着剤等の各種分野で広く利用されている。

【0003】防水材、塗り床材等に使用されるポリウレタン樹脂では、原料のポリオール成分として、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、並びにアジピン酸等のジカルボン酸とジオールの重縮合反応によって得られるポリエステルポリオール等が使用されている。これらのポリオールは、室温で液状であり、無溶剤系の有機イソシアネートとの組み合わせて、無溶剤型の厚膜塗り材として用いられているが、ポリエーテルポリオールを使用するポリウレタン樹脂は、その塗膜が熱及び光酸化により劣化したり、又酸により腐食し易いという問題があり、又ポリエステルポリオールを使用するポリウレタン樹脂は、その塗膜が加水分解により劣化し易いという問題を有するものである。又、これらの組成物の多くは、その架橋剤として芳香族ジアミン等を含有させているが、硬化塗膜に存在する当該ジアミンのため、耐候性が低下してしまうという問題を有するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】防水材や塗料のような耐候性を必要とする用途の場合は、ポリウレタン樹脂と

して、前記問題が改善されたポリ(メタ)アクリレートポリオールをポリオール成分としたアクリルウレタン系樹脂が使用されている。しかしながら、従来のポリ(メタ)アクリレートポリオールは分子量が高く、常温では流動性がないため、適当な流動性を付与するために組成物を溶剤で希釈する必要があるが、この場合には、塗布後に溶剤が揮発して肉やせし、一度にせいぜい数十~数百μmの膜厚の硬化塗膜しか得られない。又、環境面を考えた場合、当該組成物中には通常40~60重量%の溶剤を含有するものであるが、これは乾燥後にはほとんど大気中に排出されている。近年では塗料分野をはじめとして、各種産業で使用する有機溶剤、洗浄溶剤が大気中に放出されることによる、地球規模での大気汚染や生物への影響等が懸念されており、無溶剤系の塗料が要望されてきている。又、従来のポリ(メタ)アクリレートポリオールを使用したポリウレタン樹脂は、硬化塗膜の伸びが十分なものではなかった。本発明者らは、粘度が低く流動性に優れ、その硬化塗膜が、耐熱性、耐候性、耐酸性、耐水性及び伸びに優れ、厚塗りが可能な無溶剤型の組成物を見いたすべく、鋭意検討を行ったのである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、前記課題を解決するためには特定の水酸基を有する共重合体と有機ポリイソシアネートとを組み合わせた2液硬化型組成物が有効であることを見い出した。以下本発明を詳細に説明する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

## ○(A) 成分

30 本願発明の組成物においては、(A)成分の水酸基を有する共重合体(以下水酸基含有共重合体といふ)として、1個以上の水酸基を有する(メタ)アクリレート(以下水酸基含有(メタ)アクリレートといふ)の1種類以上と、該(メタ)アクリレート以外で1個のエチレン性不飽和基を有する单量体(以下エチレン性不飽和单量体といふ)の1種類以上との共重合体を使用する。

【0007】水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、種々のものが使用でき、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びグリセリンモノ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート、並びにシクロヘキセンオキシドと(メタ)アクリル酸との付加物等のエポキシドと(メタ)アクリル酸との付加物が挙げられる。

【0008】エチレン性不飽和单量体は、前記水酸基含有(メタ)アクリレート以外のものであれば種々のものが使用でき、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル及び(メタ)アクリレ

ト等が挙げられる。(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート及びイソボロニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0009】本発明で使用する水酸基含有共重合体は、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体の合計量を基準として、5重量%以上の水酸基含有(メタ)アクリレートが共重合されたものである必要があり、好ましくは15~60重量%であり、より好ましくは20~50重量%である。水酸基含有(メタ)アクリレートの共重合割合が、5重量%より少ないと、有機ポリイソシアネートとの反応が不十分で硬化不良になり、得られる硬化塗膜の耐薬品性、耐磨耗性及び引張物性に劣るものなる。

【0010】共重合体の数平均分子量は、1,000~20,000である必要があり、好ましくは1,000~10,000である。数平均分子量が1,000に満たないものは、組成物を厚塗りできなかったり、硬化塗膜が柔軟性に劣るものとなったりし、他方20,000を越えるものは、粘性が高くなってしまい、塗工等の作業性に劣るものとなる。又、本発明において、数平均分子量及び重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルバーミュエーションクロマトグラフィ(以下GPCと略する)により測定した分子量をボリスチレン換算した値である。

【0011】水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体の共重合体として、従来知られている方法、例えば、重合溶媒及び熱重合開始剤存在下に、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体とを加熱攪拌する溶液重合等で製造したもの用いることができる。この場合反応温度は、使用する单量体、熱重合開始剤の種類、分解温度、又は半減期、重合溶媒の沸点等により適宜選択すればよいが、通常は50~120°Cが適当である。熱重合開始剤は、特に限定されないが、一般的に熱重合で使用されるアゾニトリル系の開始剤及び過酸化物系の開始剤等が挙げられる。アゾニトリル系の開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)及び2,2'-アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)等が挙げられ、過酸化物系の開始剤としては、過酸化水素、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド及びベンゾイルバーオキサイド等が挙げられる。熱重合開始剤の使用量は、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部であることが好ましい。重合溶媒も特に限定されないが、生成した共重合体を溶解できるものであれば良い。例えば、トルエン及びキシリレン等の芳香族炭化水

素、酢酸エチル、酢酸ブチル、セルソルブアセテート、メチルプロピレングリコールアセテート、カルビトールアセテート及び、メチルプロピレングリコールアセテート、カルビトールアセテート及びエチルカルビトールアセテート等の酢酸エステル、並びにアセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。重合溶媒の使用量は、得られる共重合体の固体分濃度として10~90重量%となる量であることが好ましい。又、本発明では、得られる水酸基含有共重合体の分子量分布が小さくなることから、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体とからなる单量体混合物、重合溶媒及び熱重合開始剤からなる反応液を加熱攪拌して反応を開始した後、单量体混合物、重合溶媒及び熱重合開始剤からなる混合液を反応液に滴下して重合して得られたものである。

【0012】本発明の(A)成分において特に好適な共重合体は、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体とを、150~350°Cの高温で連続重合して得られる共重合体である。この高温連続重合法によれば、低分子量で粘度の低い水酸基含有共重合体を得ることができ、さらに当該重合方法は、熱重合開始剤を用いる必要がないか、又は熱重合開始剤を用いる場合でも少量の使用で目的の分子量の共重合体が得られるため、熱や光によりラジカル種を発生するような不純物をほとんど含有しない純度の高い共重合体が得られるため、組成物の硬化塗膜を耐候性に優れたものとすることができます。又、従来の溶液重合により得られるものより多分散度の低い共重合体を得ることができる。

【0013】高温連続重合法としては、特開昭57-502171号、同59-6207号、同60-215007号等に開示された公知の方法に従えば良い。例えば、加圧可能な反応器を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、水酸基含有(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和单量体、及び必要に応じて重合溶媒とからなる单量体混合物を一定の供給速度で反応器へ供給し、单量体混合物の供給量に見合う量の反応液を抜き出す方法が挙げられる。重合溶媒を使用する場合、反応開始時に反応器に仕込む溶媒と单量体混合物に混合する重合溶媒は同一であっても異なっていてもよい。溶媒又は重合溶媒としては、上記溶液重合で述べたものと同様のものが使用される他、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール等のアルコールを使用することができる。重合溶媒の配合割合としては、单量体混合物100重量部に対して200重量部以下であることが好ましい。又、单量体混合物には、必要に応じて熱重合開始剤を配合することができ、この場合に使用できる熱重合開始剤としては、前記溶液重合で挙げたものと同様のものが使用できる。熱重合開始剤を单量体混合物に配合する場合の配合量としては、单量体混合物100重量部に対して0.0

0.1～5重量部であることが好ましい。反応温度は150～350°Cであることが好ましい。150°Cに満たない場合には、得られる共重合体の分子量が大きくなりすぎたり、反応速度が遅くなってしまうことがある。他方350°Cを越える場合には、分解反応が発生して反応液に着色が見られたりすることがある。圧力は、反応温度と使用する单量体混合物及び溶媒の沸点に依存するもので、反応に影響を及ぼさないが、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。单量体混合物の滞留時間は、2～60分であることが好ましい。滞留時間が2分に満たない場合は、未反応单量体が60分を越える場合は、生産性が悪くなってしまうことがある。

【0014】(A)成分には、必要に応じて低分子量多価アルコールを配合することが、得られる硬化塗膜の機械的物性等を向上させることができるため好ましい。低分子量多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールA、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン及びソルビトール等が挙げられる。(A)成分において、低分子多価アルコールを配合する場合の好ましい割合は、水酸基含有共重合体に100重量部に対して1～50重量部であり、より好ましくは5～30重量部である。1重量部より少い場合は、得られる硬化塗膜の機械的物性を向上させる効果が十分でなく、50重量部より多い場合は、得られる硬化塗膜が堅く脆いものとなることがある。低分子量多価アルコールは、2種以上を併用することもできる。

#### 【0015】○(B)成分

本発明の(B)成分である有機ポリイソシアネートとしては、種々のものが使用でき、特に溶剤で希釈する必要のない、常温で液状を示すものが好ましい。有機ポリイソシアネートとしては、耐候性に優れる点で、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート及び水添ジフェニルメタンジイソシアネート等、並びにこれらのピュレット体、イソシアヌレート体及びカルボジイミド変性物等の芳香族環を有しない脂肪族系有機ポリイソシアネートを使用することが好ましい。又、これら以外にも、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、液状ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート及びナフタレンジイソシアネート等、並びにこれらのピュレット体、イソシアヌレート体及びカルボジイミド変性物等の種々の有機ポリイソシアネートが使用可能である。これらの有機ポリイソシアネートは、2種以上を併用することもできる。

#### 【0016】○触媒

本発明の2液硬化型組成物は、(A)成分及び(B)成分を混合すれば、ウレタン化反応により硬化塗膜のポリウレタン樹脂を得ることができると、硬化性を速めることができるために組成物に触媒を配合することが好ましい。触媒としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン1,3-ジアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジプロピレン-トリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルビペラジン、N,-メチル,N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルビペラジン、N-メチルモルホリン、N-(N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノール、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-エタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-ビペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル及びエチレングリコールビス(3-ジメチル)-アミノプロピルエーテル等のアミン系触媒、オクテン酸鉛、オクチル酸鉛、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫メルカプチド及びジオクチル錫チオカルボキシレート等の有機金属化合物、並びに炭酸カルシウム及び重炭酸ソーダ等が挙げられる。これらの中でも、有機金属化合物を使用することが、(A)成分と(B)成分の反応性に優れるため好ましい。これら触媒の配合量としては、水酸基含有共重合体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、より好ましくは3重量部以下である。組成物に触媒を配合する場合には、まず(A)成分に触媒を配合し、その後触媒を含有する(A)成分と(B)成分とを混合することが、有機ポリイソシアネートの同士の反応を防ぐことができるため好ましい。

【0017】○その他の配合物

本発明の組成物には、上記成分の他、必要に応じて、硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、マイカ、カオリンクレー及び炭酸カルシウム等の充填材、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン、カーボンブラック及び酸化鉄等の着色用顔料、シリコン系及びアクリル系等の消泡剤、カルボジイミド系、アゾジカルボキシリック酸エステル系及び脂肪酸アマイド系等の加水分解防止剤、立体障害をもったフェノール系、芳香族ジアミン等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系及びサルチル酸系等の紫外線吸収剤、シリコン系、アクリル系及び鉱物系等の消泡剤、並びにレベリング剤等を配合することができる。これらを配合する場合の配合割合としては、水酸基含有共重合体の100

重量部に対して、100重量部以下であることが好ましい。組成物に、これらその他の配合物を配合する場合は、まず(A)成分にその他の配合物を配合し、この後その他の配合物を含有する(A)成分と(B)成分とを混合することが、その他の配合物に含有する水分と有機ポリイソシアネートの反応に起因する組成物の発泡を防ぐことができるため好ましい。

#### 【0018】○使用方法

本発明の2液硬化型組成物は、従来の2液硬化型ウレタン組成物と同様に、(A)成分及び(B)成分を使用前に混合し、基材に対して塗布又は注入或いは充填すれば良い。(A)成分は、必要により触媒及び／又はその他の配合物と配合した後、(B)成分の有機ポリイソシアネートと配合する前に、脱水操作を行うことが好ましい。当該脱水操作を行うことにより、(A)成分に含有する水分と有機ポリイソシアネートとの反応に起因する組成物の発泡を防ぐことができるため好ましい。脱水操作の方法としては、真空脱水等が挙げられる。(A)成分と(B)成分の好ましい割合は、(B)成分のイソシアネート基の合計量の(A)成分における水酸基の合計量に対する割合が、 $\text{NCO}/\text{OH} = 0.5 \sim 2$  (モル比) となる値が好ましく、より好ましくは0.7～1.5である。この割合が0.5に満たない場合は、硬化塗膜の強度が十分でないことがあり、他方この割合が2を越える場合は、(B)成分として、芳香族系有機ポリイソシアネートより比較的反応性に劣る脂肪族系有機ポリイソシアネートを使用するときにおいては、組成物が硬化不良を起こす場合があり、他方比較的反応性に優れる芳香系有機ポリイソシアネートを使用するときには、硬化塗膜が脆くなる場合がある。

【0019】組成物の塗布方法としては、ローラー、レーキ、コテ及びスプレー等を使用する方法が挙げられ、又注入或いは充填方法としては、コーリングガン、ヘラ、スパチュラ及びコテ等を使用する方法が挙げられる。

【0020】本発明の組成物は、塗料、防水材、壁材及び塗り床材等のコーティング材、シーリング材、注入材並びに接着剤等の種々の用途に使用できる。

#### 【0021】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、以下において、部及び%は重量基準である。

#### ○製造例1 (高温連続重合による水酸基含有共重合体の製造)

電熱式ヒーターを備えた容量6000mlの加圧式攪拌槽型反応器を、ジエチレングリコールモノエチルエーテルで満たし、温度を250°Cにして、圧力調節器により圧力をゲージ圧で2.5～2.7kg/cm<sup>2</sup>に保った。次いで、反応器の圧力を一定に保ちながら、水酸基含有(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート

16部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート20部、エチレン性不飽和单量体として2-エチルヘキシルアクリレート54部及びスチレン10部とからなる单量体混合物A-1を、一定の供給速度(500g/分、滞留時間:12分)で原料タンクから反応器に連続供給を開始し、单量体混合物A-1の供給量に相当する反応物を出口から連続的に抜き出した。反応開始直後に、一旦反応温度が低下した後、重合熱による温度上昇が認められたが、ヒータを制御することにより、反応温度を270～271°Cを保持した。单量体混合物A-1供給開始から温度が安定した時点を、反応液の抜き出し開始点とし、これから35分反応を継続した結果、17.5kgの单量体混合液A-1を供給し、17.4kgの反応液を回収した。反応器を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離し、15.5kgの濃縮液(共重合体B-1)を得た。ガスクロマトグラフより、濃縮液中には未反応モノマーは存在していなかった。溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、GPCより求めた分子量をポリスチレン換算した共重合体B-1の数平均分子量(以下Mnと略する)は2,000、重量平均分子量(以下Mwと略する)は3,600、多分散度は1.80であった。又、濃縮液の水酸基濃度は3.09meq/gであった。

#### 【0022】○製造例2 (高温連続重合による水酸基含有共重合体の製造)

製造例1と同様の反応器を、ジエチレングリコールモノエチルエーテルで満たし、製造例1と同様の条件に保った。次いで、水酸基含有(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート20部、エチレン性不飽和单量体として2-エチルヘキシルアクリレート70部、並びに重合開始剤としてジ-*t*-ブチルバーオキシド1部とからなる单量体混合物A-2を使用し、供給速度500g/分(滞留時間:12分)とした以外は製造例1と同様の条件にして反応を開始した。反応開始直後に、一旦反応温度が低下した後、重合熱による温度上昇が認められたが、ヒータを制御することにより、反応温度を243～244°Cを保持した。单量体混合物A-2供給開始から温度が安定した時点を、反応液の抜き出し開始点とし、これから40分反応を継続した結果、20.0kgの单量体混合液A-2を供給し、19.9kgの反応液を回収した。反応器を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離し17.9kgの濃縮液(共重合体B-2)を得た。ガスクロマトグラフより、濃縮液中には未反応モノマーは存在していなかった。製造例1と同様にして求めた共重合体B-2の分子量は、Mnが2,900、Mwが4,900であり、多分散度は1.70であった。又、濃縮液の水酸基濃度は2.10meq/gであった。

#### 【0023】○製造例3 (溶液重合による水酸基含有共重合体の製造)

水酸基含有(メタ)アクリレートとしてヒドロキシエチルメタクリレート10部及びヒドロキシエチルアクリレート20部、エチレン性不飽和单量体として2-エチルヘキシリアルアクリレート70部混合したものを单量体混合物A-3とした。環流冷却器、温度計、滴下ロート、窒素置換用ガラス管及び攪拌器を取り付けた4つ口フラスコに、单量体混合物A-3を15部、メチルイソブチルケトン(以下MIBKという)を100部及び2,2'-アゾイソブチロニトリルを1部仕込み、窒素を吹き込みながら90°Cにおいて重合反応を開始した。この後、单量体混合物A-3の85部、25部のMIBK及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6部からなる溶液31部を6時間にわたり連続滴下して重合反応を行った。得られた反応液を減圧で溶剤を留去して共重合体B-3を得た。製造例1と同様の方法で求めた共重合体B-3の分子量は、M<sub>n</sub>が8,800、M<sub>w</sub>が19,000であり、多分散度は2.2であった。水酸基濃度は2.60meq/gであった。

#### 【0024】○実施例1

製造例1で得られたB-1の100部、ポリシロキサン系消泡剤BYK-066〔テツタニ(株)製〕1部、酸化チタン2部及びジ-n-ブチル錫ジラウレート0.001部をプラネタリーミキサーに添加し、常温で15分攪拌し、引き続いて100°Cで混練しつつ、真空にて脱水操作を1時間行い、(A)成分である混合物C-1を得た。

【0025】次にC-1の100部(3.00meq/g)と(B)成分であるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体〔スマッシュールN3500、NCO基含有量5.14meq/g、住友バイエルウレタン(株)製〕をNC\*

$\Delta E$  : ⊖; <1、○; 1~2、○; 2~3、×; >3

光沢保持率: ⊖; >90%、○; 70~90%、△; 40~70%、×; <40%

#### 【0031】・耐薬品性

得られた硬化塗膜を、下に示す薬品に室温にて168時間浸漬し、硬化塗膜の外観を観察した。

- ・40%水酸化ナトリウム水溶液
- ・20%硫酸水溶液
- ・5%酢酸水溶液
- ・トルエン

\*OH当量比1.05で添加し十分攪拌して組成物を製造した。得られた組成物を、直ちにテフロン板上へしみ、20°C、湿度60%で静置し硬化させた。168時間後の硬化塗膜の平均膜厚は1.1mmであった。

【0026】得られた組成物及び硬化塗膜について、以下の方法に従い評価を行った。それらの結果を表1に示す。

#### 【0027】○評価

##### ・粘度

10 (A)成分と(B)成分を混合直後の組成物粘度を、25°CにおいてB型粘度型にて測定した。

#### 【0028】・引張物性

得られた硬化塗膜を、JIS K 6301に従い引張速度200mm/分で測定し、引張強度及び伸び率を測定した。

#### 【0029】・成膜性

組成物を、25°Cにおいて乾燥膜厚が約3mmになるようにモルタル板上に流し込み、反応硬化させた。得られた硬化塗膜を目視により観察した。尚、表1における○、△、×は以下の意味を示す。

20 ○: 外観異常なし、△: 外観にわずかなしわ等が見られる。×: 外観にひび割れ等の異常が見られる。

#### 【0030】・耐候性

得られた硬化塗膜を、スガ試験機(株)製カーボンアーカンシャインウェザーメーターを使用して63°C、1000時間試験した。試験後の硬化膜の色差を△E及び60°C光沢保持率により評価した。尚、表1における◎、○、△、×は以下の意味を示す。

$\Delta E$  : ⊖; <1、○; 1~2、○; 2~3、×; >3

光沢保持率: ⊖; >90%、○; 70~90%、△; 40~70%、×; <40%

尚、表1における◎、○、△、×は以下の意味を示す。

◎: ほとんど変化なし、○: 光沢、色がわずかに変化、△: 光沢、色が明らかに変化、×: 光沢、色が著しく変化

#### 【0032】

#### 【表1】

| 実施例                        |             | 1      | 2     | 3     | 4      | 5     |
|----------------------------|-------------|--------|-------|-------|--------|-------|
| 組成物の粘度(cps)                |             | 10,500 | 7,000 | 3,800 | 12,000 | 6,600 |
| 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |             | 40     | 118   | 110   | 25     | 90    |
| 伸び率(%)                     |             | 60     | 106   | 82    | 40     | 75    |
| 成膜性                        |             | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
| 耐候性                        | 色差          | ○      | ○     | ○     | △      | △     |
|                            | 光沢変化        | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
| 耐薬品性                       | 20%NaOH 水溶液 | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | 20% 硫酸水溶液   | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | 5%酢酸水溶液     | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |
|                            | トルエン        | ○      | ○     | ○     | ○      | ○     |

## 【0033】○実施例2

製造例1で得られたB-1の100部及び1,4-ブタンジオール10部を使用した以外は、実施例1と同様にして(A)成分である混合物C-2を得た。次にC-2の100部(4.70meq/g)を使用し、NCO/OH当量比を1.05とした以外は、実施例1と同様にして組成物を製造した。得られた組成物を、実施例1と同様にしてテフロン板上へ硬化させたところ、168時間後の硬化塗膜の平均膜厚は1.1mmであった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表1に示す。

## 【0034】○実施例3

製造例2で得られたB-2の100部及び1,4-ブタンジオール10部を使用した以外は、実施例1と同様にして(A)成分である混合物C-3を得た。次にC-3の100部(4.07meq/g)を使用し、NCO/OH当量比を1.05とした以外は、実施例1と同様にして組成物を製造した。得られた組成物を、実施例1と同様にしてテフロン板上へ硬化させたところ、168時間後の硬化塗膜は、タックがなく、平均膜厚が1.0mmであった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表1に示す。

## 【0035】○実施例4

製造例3で得られたB-3の100部を使用した以外は、実施例1と同様にして(A)成分である混合物C-4を得た。次にC-4の100部(3.80meq/g)を使用し、NCO/OH当量比を1.05とした以外は、実施例1と同様にして組

成物を製造した。得られた組成物を、実施例1と同様にしてテフロン板上へ硬化させたところ、168時間後の硬化塗膜は、タックがなく、平均膜厚が1.0mmであった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表1に示す。

## 【0036】○実施例5

30 製造例3で得られたB-3の100部及び1,4-ブタンジオール10部を使用した以外は、実施例1と同様にして(A)成分である混合物C-5を得た。次にC-5の100部(3.80meq/g)を使用し、NCO/OH当量比を1.05とした以外は、実施例1と同様にして組成物を製造した。得られた組成物を、実施例1と同様にしてテフロン板上へ硬化させたところ、168時間後の硬化塗膜は、タックがなく、平均膜厚が1.0mmであった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表1に示す。

## 【0037】○比較例1

Mnが約2,000のポリプロピレングリコール12部〔旭硝子(株)製〕に、3,3'ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン〔イハラケミカル(株)製〕12部とジオクチルフタレート36部、炭酸カルシウム37部、酸化チタン3部及びオクテン酸鉛0.01部を実施例1と同様にして混合した。この混合物に、トリレンジイソシアネート変性ポリプロピレングリコール〔デスマジュールE14:住友バイエルウレタン(株)製、NCO基含有量0.833meq/g〕をNCO/OH当量比1.05で添加し、十分攪拌して組成物を製造した。得られた組成物

を、実施例1と同様にテフロン板上へ硬化させたところ、168時間後の硬化塗膜は、タックがなく、平均膜厚は1.1mmであった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

#### 【0038】比較例2

汎用に用いられている溶剤型アクリルポリオールとして、そのモノマー組成がメタクリル酸n-ブチル49部、スチレン23部、メタクリル酸メチル21部、メタクリル酸ヒドロキシプロピル6重量部及びアクリル酸1重量部であり、 $M_n$ が27,000、 $M_w$ が65,800である水酸基を含有する共重合体の60%酢酸ブチル溶液を使用した。尚、当該水酸基を含有する共重合体は、それ自体は固体のものである。この溶剤型アクリルポリオールとスミジュールN3500をNCO/OH当量比1.05で添加混合して組成物を製造した。得られた組成物を、テフロン板上へ実施例1と同様の条件で168時間静置して硬化させ、さらに84時間、50°C、湿度60%の条件で静置したが、得られた硬化塗膜の平均膜厚は120μmしかなく、膜厚の薄い硬化塗膜しか得られなかった。得られた組成物及び硬化塗膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

#### 【0039】

【表2】

| 比較例                        |            | 1     | 2     |
|----------------------------|------------|-------|-------|
| 組成物の粘度(cps)                |            | 7,500 | 1,000 |
| 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |            | 70    | 490   |
| 伸び率(%)                     |            | 260   | 5     |
| 成膜性                        |            | ○     | ×     |
| 耐候性                        | 色差         | ×     | ◎     |
|                            | 光沢変化       | ×     | ◎     |
| 耐薬品性                       | 20%NaOH水溶液 | ○     | ○     |
|                            | 20%硫酸水溶液   | ×     | ○     |
|                            | 5%酢酸水溶液    | ×     | ○     |
|                            | トルエン       | ○     | ○     |

#### 【0040】

【発明の効果】本発明の2液硬化型組成物は、低粘度のため作業性に優れ、無溶剤系の組成物として使用できるため臭気等の問題がなく、又硬化塗膜を厚膜化でき、さらに得られる硬化塗膜は、耐熱性、耐候性、耐薬品性及び伸びに優れるものであり、塗料、防水材、床材、シーリング材、注入材及び接着剤等各種産業分野において有用なものである。